

УДК [[546.650.3'33'882.5-323]-165]:548.73:537.226.1/.3

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТА НАТРИЯ В НИОБАТАХ РЗЭ (Ln–La, Nd)

© 2004 г. Д. О. Мищук, О. И. Вьюнов, О. В. Овчар, А. Г. Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, Киев

Поступила в редакцию 15.04.2004 г.

Установлено образование твердых растворов со структурой перовскита $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (Ln–La, Nd), симметрия которых понижается при увеличении содержания натрия: $Pmmm-Pmmn-Pbcm$. Для твердых растворов с различными пр. гр. рассчитаны структурные параметры и исследованы диэлектрические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды на основе ниобата натрия (NaNbO_3) представляют значительный интерес для получения новых функциональных материалов электронной техники [1, 2]. При частичном гетеровалентном замещении ионов натрия ионами редкоземельных элементов образуются твердые растворы типа $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (Ln–La, Nd, $\square$ – вакансии) [3, 4].

На основе указанных твердых растворов авторы [5, 6] были получены поликристаллические материалы, характеризующиеся высокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 500$ –1000) и низкими диэлектрическими потерями ($\text{tg } \delta \approx 10^{-3}$). В [5, 6] установлено смещение фазового перехода в низкотемпературную область при увеличении содержания Ln, сопровождающееся изменением знака температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (ТК ϵ). Однако данные о кристаллической структуре $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ в литературе отсутствуют, имеются только результаты исследования кристаллохимических параметров в высокотемпературной области ($>900^\circ\text{C}$) [3, 4], что не позволяет установить их взаимосвязь с электрофизическими свойствами материалов.

Целью настоящей работы являлось изучение кристаллографических особенностей твердых растворов $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (Ln–La, Nd) и их взаимосвязь с диэлектрическими свойствами поликристаллических материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов использовали оксиды La_2O_3 , Nd_2O_3 , Nb_2O_5 и карбонат натрия Na_2CO_3 квалификации “ос. ч.”. Расчетное количество компонентов взвешивали на весах ВЛП–200 после прокалки при 850°C (La_2O_3 , Nd_2O_3 и Nb_2O_5)

и 200°C (Na_2CO_3). Смешивание и помол проводили в ацетоне в агатовых барабанах с халцедоновыми шарами на вибромельнице GKML-16. Термические эффекты изучали на дериватографе Q-1000. Синтезированные при 1100 – 1200°C материалы измельчали в воде в агатовых барабанах, сушили и гомогенизировали. Из высушенных порошков с добавкой пластификатора прессовали заготовки в форме дисков, которые спекали в интервале температур 1200 – 1300°C .

Идентификацию фаз проводили по дифрактограммам, снятым на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение; 40 кВ, 20 мА). Параметры кристаллической структуры уточняли по методу полнопрофильного анализа Ритвельда. Съемку дифрактограмм проводили в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 150° с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, с экспозицией в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2θ) и NIST SRM1976- Al_2O_3 (сертифицированный стандарт интенсивности) [7].

Электрофизические характеристики керамики (диэлектрическую проницаемость (ϵ) и диэлектрические потери ($\text{tg } \delta$)) на частоте 10^6 Гц измеряли с помощью Q-метра Tesla BM560.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгеновских данных, снятых на поликристаллических образцах $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (Ln – La, Nd), указывает на то, что в зависимости от x образуются твердые растворы со структурой перовскита, относящиеся к трем различным пр. гр. (рис. 1). В интервале $0 \leq x \leq 0.24$ независимо от типа Ln твердые растворы имеют структуру дефектного перовскита ($\text{Ln}_{2/3}\square_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$) с пр. гр. $Pmmm$ [8]. В структуре $\text{Ln}_{2/3}\square_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ атомы Ln расположены в кубооктаэдрах, а атомы Nb – в октаэдрах, образованных атомами кислорода (рис. 2).

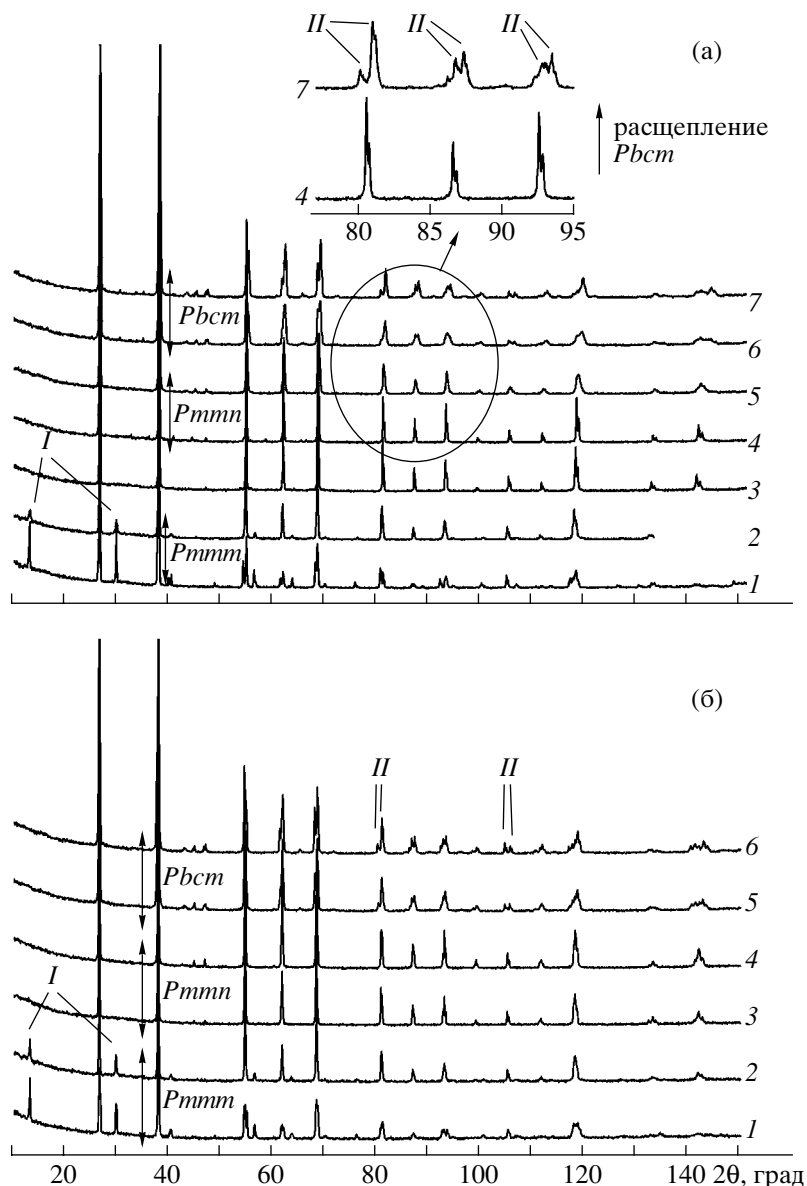


Рис. 1. Дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x/4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с Ln – La при $x = 0$ (I), 0.16 (2), 0.33 (3), 0.39 (4), 0.5 (5), 0.58 (6), 0.66 (7) (a) и Ln + Nd при $x = 0$ (I), 0.16 (2), 0.33 (3), 0.5 (4), 0.58 (5), 0.62 (6) (б) (I – рефлексы, соответствующие дополнительному упорядочению; II – расщепление, отвечающее изменению пр. гр. $Pmmn \rightarrow Pbcm$).

Следует отметить, что для твердых растворов со структурой дефектного перовскита характерно дополнительное упорядочение, связанное с наличием большого числа вакансий, что проявляется в появлении дополнительных рефлексов при $2\theta \sim 13^\circ$ и 29.5° (рис. 1). Удвоение параметра связано с чередованием заполненных на $2/3$ атомами Ln (позиции $1a$) и не заполненных (позиции $1c$) слоев. Авторами [8, 9] показано, что заполнение позиций $1a$ носит статистический характер. Для структуры $\text{Ln}_{2/3}\square_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ характерно смещение атомов Nb вдоль оси z в направлении незаполненных (вакантных) слоев. В результате расстояния Nb–O(1) (между атомами ниобия и заполненной

на $2/3$ плоскостью) и Nb–O(2) (между атомами ниобия и вакантной плоскостью) не равны между собой.

Зависимость межатомных расстояний Nb–O(1) и Nb–O(2) в кислородных октаэдрах от x в области твердых растворов $\text{Ln}_{2/3}\square_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.24$) приведена на рис. 3. Смещение атомов Nb вдоль оси z в сторону не заполненных кубооктаэдров ($1c$) обусловлено различным зарядом плоскостей, содержащих позиции $1a$ и $1c$. Очевидно, что при заполнении позиций $1c$ ионами натрия заряд соответствующей плоскости будет увеличиваться, в то время как заряд плоскости, содержащей позиции $1a$, будет уменьшаться. Это приведет

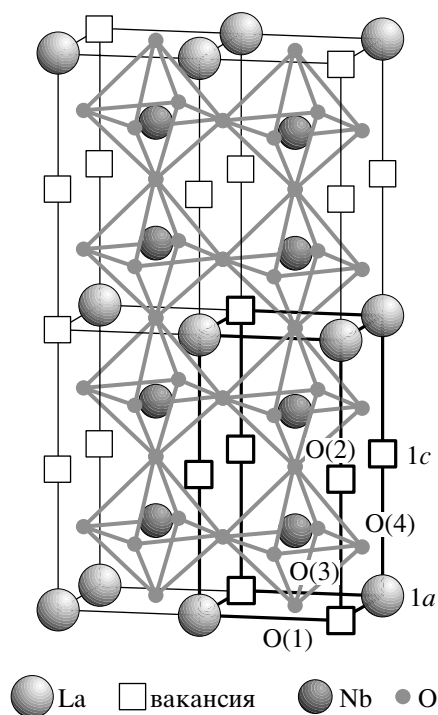


Рис. 2. Структура $\text{Ln}_{2/3}\square_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ типа дефектного перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$): позиции атомов – La (1a) 0 0 0; Nb (2r) 1/2 1/2 z; O(1) (1f) 1/2 1/2 0; O(2) (1h) 1/2 1/2 1/2; O(3) (2s) 1/2 0 z; O(4) (2r) 0 1/2 z; позиции вакансий (1c) 0 0 1/2.

к смещению ионов ниобия к центру кислородного октаэдра. Как видно из рис. 3, и для Nd-, и для La-содержащих твердых растворов изменение расстояний Nb–O(1) и Nb–O(2) в зависимости от содержания натрия свидетельствует об изменении заряда кристаллографических плоскостей (позиции 1a и 1c). На характер зависимости не влияет природа Ln (рис. 3, кривые 1 и 2, 1' и 2').

При увеличении степени x независимо от типа Ln пр. гр. изменяется от $Pm\bar{3}m$ к $Pm\bar{3}n$ (рис. 1). В неодимсодержащих твердых растворах изменение пр. гр. практически не приводит к изменению нормированного объема элементарной ячейки V/Z . В то же время в лантансодержащих твердых растворах монотонное изменение $V/Z(x)$ сопровождается незначительным перегибом в области концентраций натрия, соответствующей переходу от $Pm\bar{3}m$ к $Pm\bar{3}n$ (рис. 4). Наблюдаемые отличия в характере зависимостей $V/Z(x)$, вероятно, связаны с тем, что величина ионного радиуса Na^+ меньше, чем замещаемого иона La^{3+} , в то время как отличия в величинах ионных радиусов Na^+ и Nd^{3+} незначительны. Следует отметить, что близость величин ионных радиусов Na^+ и Nd^{3+} приводит к существованию более широкой концентрационной области ($0.24 \leq x \leq 0.54$) соответствующей пр. гр. $Pm\bar{3}n$, для неодимсодержащих твердых рас-

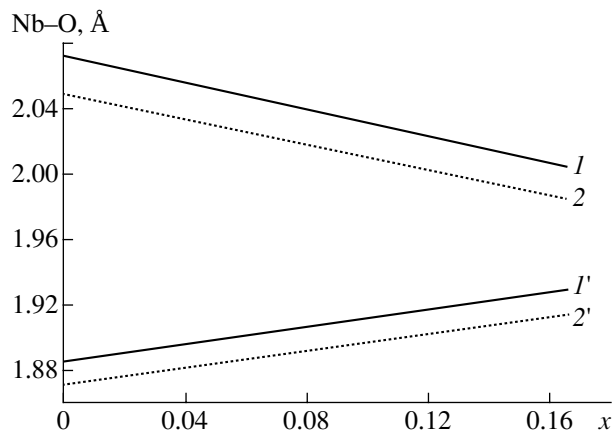


Рис. 3. Межатомные расстояния Nb–O (1), (1', 2) и Nb–O(2) (1', 2') в октаэдрах NbO_6 как функция содержания натрия (x) в твердых растворах $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (1, 1') и $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (2, 2').

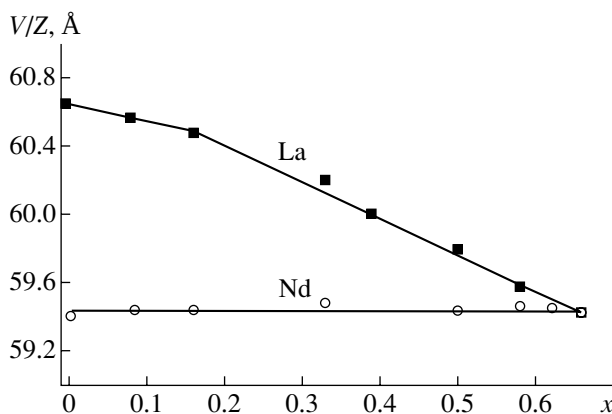


Рис. 4. Концентрационные зависимости нормированного объема элементарной ячейки V/Z для твердых растворов $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

творов по сравнению с лантансодержащими ($0.24 \leq x \leq 0.45$).

В интервалах $0.54 \leq x \leq 0.66$ в случае Nd и $0.45 \leq x \leq 0.66$ для La кристаллическая структура твердых растворов $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ относится к пр. гр. $Pbcm$, характерной для NaNbO_3 при комнатной температуре [13]. Как видно из дифрактограмм (вставка на рис. 1), снижение симметрии сопровождается расщеплением рефлексов $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на высоких углах 2θ . Фактически, при увеличении содержания натрия в системе наблюдается снижение симметрии твердых растворов от $Pm\bar{3}m$ к $Pm\bar{3}n$ и $Pbcm$. Следует отметить, что в антисегнетоэлектрическом NaNbO_3 фазовый переход при 370°C сопровождается снижением симметрии и изменением пр. гр. от $Pm\bar{3}n$ до $Pbcm$ при комнатной температуре [10, 11]. Кристаллографические

Таблица 1. Кристаллографические параметры поликристаллических образцов $\text{La}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, синтезированных при 1350°C

<i>x</i>		0	0.16	0.33	0.39	0.5	0.58	0.66
Пр. пр.		<i>Pmmm</i>	<i>Pmmm</i>	<i>Pmmn</i>	<i>Pmmn</i>	<i>Pbcm</i>	<i>Pbcm</i>	<i>Pbcm</i>
<i>a</i> , Å		3.9105(1)	3.921(2)	5.543(7)	5.536(4)	5.5189(3)	5.5100(3)	5.5007(2)
<i>b</i> , Å		3.9197(1)	3.923(2)	7.8389(9)	7.829(1)	5.5458(3)	5.5563(4)	5.5621(2)
<i>c</i> , Å		7.9142(2)	7.8651(7)	5.543(7)	5.536(4)	15.6313(9)	15.5670(9)	15.5373(5)
<i>V</i> , Å ³		121.31(1)	120.97(8)	240.9(4)	240.0(2)	478.43(5)	476.58(5)	475.37(3)
<i>V/Z</i> , Å ³		60.65(1)	60.48(4)	60.2(1)	60.0(1)	59.80(1)	59.57(1)	59.42(1)
La	<i>x</i>	0	0			0.268(9)	0.262(7)	
	<i>y</i>	0	0			0.250	0.250	
	<i>z</i>	0	0			0	0	
Na(1)	<i>x</i>	0	0			0.268(9)	0.262(7)	0.229(5)
	<i>y</i>	0	0			0.250	0.250	0.250
	<i>z</i>	0	0			0	0	0
Na(2)	<i>x</i>					0.25(1)	0.215(6)	0.229(5)
	<i>y</i>					0.225(7)	0.228(6)	0.217(4)
	<i>z</i>					0.250	0.250	0.250
Nb	<i>x</i>	0.500	0.500			0.249(1)	0.254(1)	0.2531(9)
	<i>y</i>	0.500	0.500			0.745(1)	0.741(1)	0.7344(6)
	<i>z</i>	0.2618(2)	0.2547(7)			0.1246(6)	0.1248(5)	0.1251(6)
O(1)	<i>x</i>	0.500	0.500			0.74(2)	0.71(1)	0.678(7)
	<i>y</i>	0.500	0.500			0.250	0.250	0.250
	<i>z</i>	0	0			0	0	0
O(2)	<i>x</i>	0.500	0.500			0.20(1)	0.25(1)	0.213(7)
	<i>y</i>	0.500	0.500			0.813(9)	0.77(1)	0.778(6)
	<i>z</i>	0.500	0.500			0.250	0.250	0.250
O(3)	<i>x</i>	0.500	0.500			0.476(6)	0.468(5)	0.477(4)
	<i>y</i>	0	0			0.461(8)	0.438(4)	0.449(4)
	<i>z</i>	0.267(3)	0.247(9)			0.149(2)	0.158(1)	0.151(1)
O(4)	<i>x</i>	0	0			0.015(7)	0.013(7)	0.035(4)
	<i>y</i>	0.500	0.500			0.009(9)	0.001(6)	0.022(4)
	<i>z</i>	0.223(2)	0.245(9)			0.118(2)	0.117(1)	0.113(2)
Nb–O(1), Å		2.072(2) × 1	2.003(6) × 1			2.01(1) × 1	1.98(1) × 1	1.98(1) × 1
Nb–O(2), Å		1.885(2) × 1	1.929(6) × 1			1.95(1) × 1	1.97(1) × 1	1.97(1) × 1
Nb–O(3), Å		1.960(1) × 2	1.962(2) × 2			2.05(4) × 1	2.12(2) × 1	2.05(2) × 1
						1.97(4) × 1	1.95(3) × 1	1.95(2) × 1
Nb–O(4), Å		1.979(2) × 2	1.962(3) × 2			1.96(4) × 1	1.99(4) × 1	2.01(2) × 1
						1.95(5) × 1	1.97(4) × 1	1.99(2) × 1
⟨Nb–O⟩, Å		1.972(2)	1.963(4)			1.98(3)	1.99(2)	1.99(2)
<i>R_B</i> , %		8.56	9.0			3.76	4.25	3.57
<i>R_F</i> , %		7.36	8.4			5.80	6.09	5.74

Таблица 2. Кристаллографические параметры поликристаллических образцов $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, синтезированных при 1330°C

x		$x = 0$	$x = 0.16$	$x = 0.33$	$x = 0.5$	$x = 0.58$	$x = 0.62$	$x = 0.66$
Пр. пр.		$Pmmm$	$Pmmm$	$Pmmn$	$Pmmn$	$Pbcm$	$Pbcm$	$Pbcm$
$a, \text{\AA}$		3.8809(1)	3.8972(2)	5.523(1)	5.522(2)	5.5022(1)	5.5018(1)	5.5007(2)
$b, \text{\AA}$		3.9049(2)	3.9086(2)	7.7985(6)	7.7960(6)	5.5532(1)	5.5598(1)	5.5621(2)
$c, \text{\AA}$		7.8380(3)	7.8057(6)	5.525(2)	5.522(2)	15.5732(4)	15.5510(3)	15.5373(5)
$V, \text{\AA}^3$		118.781(8)	118.90(1)	237.99(9)	237.8(1)	475.83(2)	475.69(2)	475.37(3)
$V/Z, \text{\AA}^3$		59.391(4)	59.45(1)	59.49(2)	59.45(2)	59.48(1)	59.46(1)	59.42(1)
La	x	0	0			0.251(6)	0.239(5)	
	y	0	0			0.250	0.250	
	z	0	0			0.000	0.000	
Na(1)	x	0	0			0.251(6)	0.239(5)	0.229(5)
	y	0	0			0.250	0.250	0.250
	z	0	0			0.000	0.000	0.000
Na(2)	x					0.226(5)	0.223(4)	0.229(5)
	y					0.222(3)	0.222(3)	0.217(4)
	z					0.250	0.250	0.250
Nb	x	0.500	0.500			0.251(1)	0.2520(7)	0.2531(9)
	y	0.500	0.500			0.7381(5)	0.7359(5)	0.7344(6)
	z	0.2613(3)	0.2548(6)			0.1248(4)	0.1243(3)	0.1251(6)
O(1)	x	0.500	0.500			0.673(6)	0.679(5)	0.678(7)
	y	0.500	0.500			0.250	0.250	0.250
	z	0	0			0.000	0.000	0.000
O(2)	x	0.500	0.500			0.221(8)	0.224(7)	0.213(7)
	y	0.500	0.500			0.767(6)	0.771(5)	0.778(6)
	z	0.500	0.500			0.250	0.250	0.250
O(3)	x	0.500	0			0.466(4)	0.472(3)	0.477(4)
	y	0	0.500			0.446(4)	0.438(3)	0.449(4)
	z	0.244(5)	0.243(3)			0.153(1)	0.1557(9)	0.151(1)
O(4)	x	0	0.500			0.029(4)	0.032(4)	0.035(4)
	y	0.500	0			0.020(4)	0.017(4)	0.022(4)
	z	0.236(5)	0.242(3)			0.117(1)	0.115(1)	0.113(2)
Nb–O(1), $\text{\AA}$		$2.048(2) \times 1$	$1.989(5) \times 1$			$1.989(9) \times 1$	$1.98(1) \times 1$	$1.98(1) \times 1$
Nb–O(2), $\text{\AA}$		$1.871(2) \times 1$	$1.914(5) \times 1$			$1.963(8) \times 1$	$1.971(7) \times 1$	$1.97(1) \times 1$
Nb–O(3), $\text{\AA}$		$1.957(3) \times 2$	$1.956(1) \times 2$			$2.05(2) \times 1$	$2.11(2) \times 1$	$2.05(2) \times 1$
						$1.98(2) \times 1$	$1.95(2) \times 1$	$1.95(2) \times 1$
Nb–O(4), $\text{\AA}$		$1.951(4) \times 2$	$1.951(1) \times 2$			$1.99(2) \times 1$	$1.99(2) \times 1$	$2.01(2) \times 1$
						$1.96(2) \times 1$	$1.98(2) \times 1$	$1.99(2) \times 1$
$\langle \text{Nb–O} \rangle, \text{\AA}$		1.956(3)	1.953(2)			1.989(4)	1.99(2)	1.99(2)
$R_B, \%$		8.56	9.0			7.16	6.74	3.57
$R_f, \%$		8.77	9.5			9.5	9.9	5.74

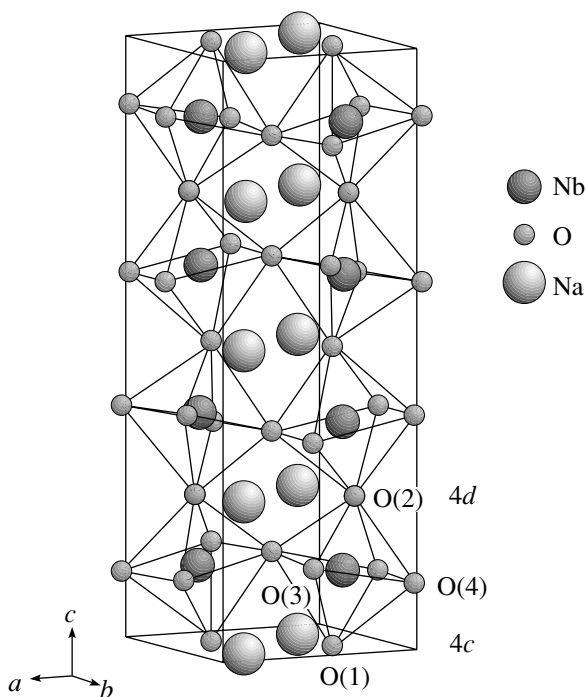


Рис. 5. Структура NaNbO_3 типа перовскита при комнатной температуре (пр. гр. $Pbcm$ (№ 57)); позиции атомов – $\text{Na}(1) (4c) \times 1/4 0$; $\text{Na}(2) (4d) \times y 1/4$; $\text{Nb} (8c) \times y z$; $\text{O}(1) (4c) \times 1/4 0$; $\text{O}(2) (4d) \times y 1/4$; $\text{O}(3) (8c) \times y z$; $\text{O}(4) (8c) \times y z$.

параметры ниобата натрия при комнатной температуре (фаза P) до настоящего времени не определены. В [12–14] установлена орторомбическая симметрия фазы P с пр. гр. № 57 (нестандартная установка $Pbma$ [12, 13] или стандартная $Pbcm$ [14]) (рис. 5). Согласно [15], ниобат натрия при комнатной температуре является моноклинным, что согласуется с требованием изменения симметрии вследствие сегнетоэластичного ограничения при фазовом переходе $R \xrightarrow{370^\circ\text{C}} P$. Однако для NaNbO_3 сложно определить отличия моноклинной симметрии от ромбической даже с помощью нейтронографических исследований [15], поэтому для структурных исследований принято использовать пр. гр. $Pbcm$ [13].

Структурные параметры поликристаллических образцов $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ представлены в табл. 1 и 2. В качестве исходных были взяты координаты соответствующих атомов в структурах $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [8] и NaNbO_3 [13]. К сожалению, в литературе отсутствуют структурные параметры для ниобата натрия с пр. гр. $Pmnm$, поэтому для образцов с такой пр. гр. рассчитывали только параметры элементарной ячейки.

Все изученные в работе поликристаллические материалы характеризовались низкими диэлектрическими потерями в радиочастотном диапазоне ($\text{tg } \delta \approx 1\text{--}3 \times 10^{-6}$). Концентрационные зависимос-

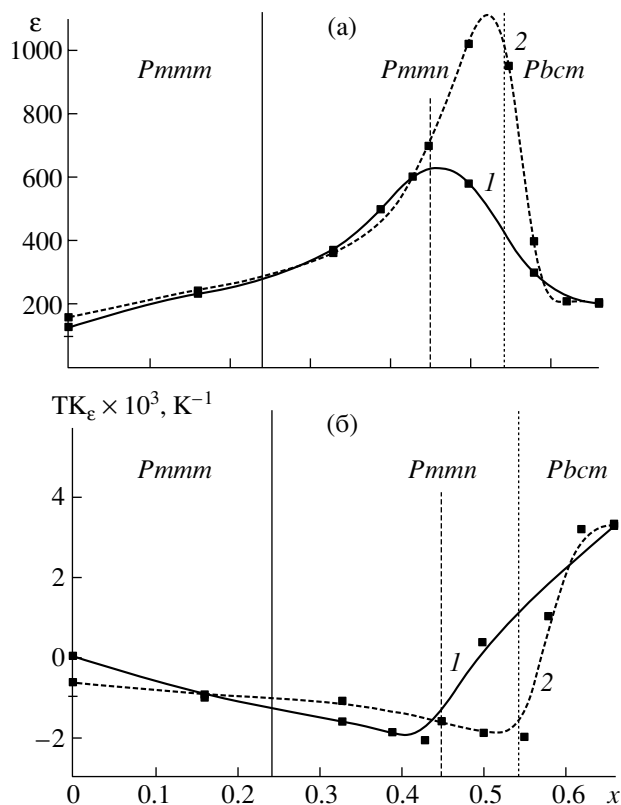


Рис. 6. Зависимости диэлектрической проницаемости (а) и температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (б) от содержания натрия в твердых растворах $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (1) и $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (2).

ти диэлектрических параметров приведены на рис. 6. Видно, что зависимость диэлектрической проницаемости имеет немонотонный характер. В пределах пр. гр. $Pmmm$ ($0 \leq x \leq 0.24$) независимо от Ln увеличение содержания натрия приводит к незначительному увеличению диэлектрической проницаемости (рис. 6а), что, вероятно, связано с ограничивающим влиянием незаполненных слоев, содержащих позиции $1c$ (рис. 2), на смещение атомов ниобия под действием электромагнитного поля. В этом случае рост величины ϵ обусловлен уменьшением концентрации катионных вакансий в исследуемых структурах. Для пр. гр. $Pmnm$ наблюдается более сильная зависимость от содержания натрия, поскольку в этом случае дополнительное упорядочение катионной подрешетки отсутствует. При переходе $Pmnm$ – $Pbcm$ величина ϵ проходит при через максимум. Для неодимсодержащих твердых растворов изменение пр. гр. от $Pmnm$ к $Pbcm$ происходит при более высоких концентрациях натрия, чем для лантансодержащих, поэтому в области структурного перехода ϵ_{max} в случае Nd выше (рис. 6а). Изменение пр. гр. к $Pmnm$ до $Pbcm$ сопровождается также изменением знака температурного коэффициента диэлектрической

проницаемости (рис. 6б). Следует отметить, что в области отрицательных значений ТКЕ изменяется заметно сильнее в случае лантансодержащих твердых растворов, что объясняется различием величин ионных радиусов Na^+ и La^{3+} . Полученные результаты указывают на возможность размытия и смещения фазового перехода в область комнатных температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) со структурой перовскита, которые в зависимости от содержания натрия принадлежат к трем различным пр. гр.: *Pmmm* (при $0 \leq x \leq 0.24$ для La и Nd), *Pmmn* (при $0.24 \leq x \leq 0.45$ для La и $0.24 \leq x \leq 0.54$ для Nd) и *Pbcm* (при $0.45 \leq x \leq 0.66$ для La и $0.54 \leq x \leq 0.66$ для Nd). При $0 \leq x \leq 0.24$ наблюдается сверхструктурное упорядочение, связанное с присутствием незаполненных кристаллографических плоскостей. Для $\text{Ln}_{2/3-x}\square_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ характерно смещение ионов ниобия из центра кислородных октаэдров в направлении незаполненных плоскостей (позиции 1с). При частичном замещении редкоземельных ионов ионами натрия в пределах пр. гр. *Pmmm* наблюдается смещение ионов ниобия к центру кислородного октаэдра, что можно объяснить изменением заряда кристаллографических плоскостей (позиции 1а и 1с). Изученные в работе поликристаллические материалы $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ характеризуются низкими диэлектрическими потерями в радиочастотном диапазоне ($\text{tg } \delta \approx (2-7) \times 10^{-3}$) и немонотонной концентрационной зависимостью диэлектрических параметров (ϵ , $\text{tg } \delta$). Показано, что увеличение концентрации вакансий в катионной подрешетке исследуемых твердых растворов приводит к размытию фазового перехода и его смещению в область низких температур. Это позволяет синтезировать материалы с высокой и температурно-стабильной величиной диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 300-1000$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резниченко Л.А., Дергунова Н.В., Гегузина Г.А. и др. Бинарные твердые растворы на основе NaNbO_3 // Неорган. материалы. 1997. 33. № 12. С. 1503–1511.
2. Резниченко Л.А., Дергунова Н.В., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. Физические свойства
3. твердых растворов систем $\text{NaNbO}_3\text{--A}^{2+}\text{TiO}_3$ и $\text{NaNbO}_3\text{--A}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ // Неорган. материалы. 2001. 37. № 12. С. 1525–1534
3. Пивоварова А.П., Страхов В.И., Мельникова О.В. Высокотемпературное взаимодействие в системе $\text{NaNbO}_3\text{--LaNb}_3\text{O}_9$ // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1118–1119.
4. Федоров Н.Ф., Мельникова О.В., Пивоварова А.П., Морозова Э.В. Фазовые равновесия в системе $\text{NaNbO}_3\text{--NdNb}_3\text{O}_9$ в высокотемпературной области // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 12. С. 3350–3353.
5. Мищук Д.О., Овчар О.В., Белоус А.Г. Фазовые преобразования при синтезе материалов в системе $(1 - 3x/2)\text{La}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6 - 3x\text{NaNbO}_3$ и их диэлектрические свойства // Укр. хим. журн. 2002. Т. 68. № 9. С. 10–16.
6. Мищук Д.О., Овчар О.В., Белоус А.Г. Фазовые преобразования при синтезе материалов в системе $(1 - 3x/2)\text{Nd}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6 - 3x\text{NaNbO}_3$ и их диэлектрические свойства // Укр. хим. журн. 2003. Т. 69. № 3. С. 23–25.
7. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-ray Powder Diffraction. Gaithersburg: National Institute of Standards & Technology, 1991. P. 4.
8. Трунов В.К., Евдокимов А.А., Фролов А.М., Аверина И.М. Уточнение структуры $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$ // Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 189–191
9. Blasse G., Briel A. The Influence of Crystal Structure on the Fluorescence Oxidic Niobates and Related Compounds // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1968. V. 57. P. 187–202.
10. Konieczny K. Dielectric Relaxation in NaNbO_3 Single Crystal // Condensed Matter Phys. 1999. V. 2. № 4 (20). P. 655–660.
11. Megaw H.D. The Thermal Expansion of Interatomic Bonds, Illustrated by Experimental Evidence from Certain Niobates // Acta Crystallogr., Sect. A. 1968. V. 24. P. 598–604.
12. Ishida K., Honjo G. Soft Modes and Superlattice Structures in NaNbO_3 // J. Phys. Soc. Jpn. 1973. V. 34. № 5. P. 1279–1288.
13. Sakowski-Cowley A.C., Lukaszewich K., Megaw H.D. The Structure of Sodium Niobate at Room Temperature, and the Problem of Reliability in Pseudosymmetric Structure // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. V. 25. P. 851–865.
14. Molak A., Kubacki J. Structure of NaNbO_3 : xMn Single Crystal at Room Temperature // Cryst. Res. Technol. 2001. V. 36. P. 893–902.
15. Darlington C.N.W., Knight K.S. On the Lattice Parameters of Sodium Niobate at Room Temperature and Above // Physica. B. 1999. V. 266. P. 368–372.